

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-125037

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
H05K 3/46
// C08G 59/06

(21)Application number : 08-232381

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1996

(72)Inventor : KISHI TOYOAKI
HOZUMI TAKESHI
HONJIYOUYA TOMOMI
NAKAMICHI SEI
MITSUI MASAHIRO

(30)Priority

Priority number : 07225235

Priority date : 01.09.1995

Priority country : JP

(54) INSULATING ADHESIVE FOR MULTILAYERED PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin-based interlaminar insulating material having flame-retardance, excellent in preservation stability, rapidly curable at a high temperature of $\geq 100^{\circ}\text{C}$.

SOLUTION: This insulating adhesive for a multilayered printed wiring board comprises a brominated bisphenol type epoxy resin or brominated phenoxy resin (A) having $\geq 20\%$ bromination ratio and $\geq 10,000$ weight-average molecular weight, a bisphenol type epoxy resin (B) having ≤ 500 epoxy equivalent and an epoxy resin curing agent. The amount of the resin (A) is 55-90wt.% of the total weight of the resin (A) and the resin (B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.06.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE LEFT BLANK

[Claim(s)]

[Claim 1] The with a weight average molecular weight of 10000 or more bromination bisphenol mold epoxy resin which is the insulating adhesives for multilayer printed wiring boards characterized by containing each following component as an indispensable component, and is 20% or more of rates of (1) bromination or bromination phenoxy resin (A), a 500 or less (2) weight per epoxy equivalent bisphenol mold epoxy resin (B), (3) epoxy-resin curing agent,

[Claim 2] Insulating adhesives for multilayer printed wiring boards according to claim 1 whose amount of resin (A) is 55 - 90% of the weight of the total quantity of resin (A) and resin (B).

[Claim 3] Insulating adhesives for multilayer printed wiring boards according to claim 1 or 2 whose epoxy resin curing agents are one sort or two sorts or more of imidazole compounds chosen from 2-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, a screw (2-ethyl-4-methylimidazole), 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, 2-phenyl-4, 5-dihydroxymethylimidazole, and a triazine addition mold imidazole.

[Claim 4] Copper foil with insulating adhesives for multilayer printed wiring boards which comes to apply insulating adhesives according to claim 1, 2, or 3 to copper foil.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is fire retardancy, is excellent in preservation stability, and relates to the insulating adhesives for multilayer printed wiring boards 100 degrees C or more which can be promptly hardened at an elevated temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] When manufacturing a multilayer printed wiring board conventionally, one or more prepreg sheets which it sank [sheets] into the glass-fabrics base material, and made it carry out semi-hardening of the epoxy resin on the inner layer circuit board in which the circuit was formed were piled up, copper foil was further piled up on it, and it has passed through the process of really [pressurization] fabricating with a hot-platen press. However, in order to make the impregnating resin in prepreg re-flow with heat, to make it harden under a constant pressure, and to make homogeneity carry out hardening shaping, 1 - 1.5 hours is required of this process. Thus, in this top, the production process serves as high cost by the cost of a multilayer laminating press and glass fabrics etc. for a long time. In addition, in order to use glass clo spree FUREGU for the insulation between circuitry layers, it was difficult for the thickness between circuitry layers to be restricted by glass fabrics, and to make thin thickness of the whole multilayer printed wiring board.

[0003] In order to solve these problems in recent years, heating pressing by the hot-platen press is not performed, but the technique of the multilayer printed wiring board manufacture by the build up method in which glass fabrics are not used for the insulating material between circuitry layers attracts attention anew.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention persons examine various methods of manufacturing a multilayer printed wiring board by low cost with the simplified build up method to the approach of fabricating with the above hot-platen presses, and are also performing patent application.

[0005] In the multilayer printed wiring board by the build up method, when a film-like insulating resin layer is used, in order to lose the insulating substrate, circuit, and level difference of a inner layer circuit plate and to graduate the front face, generally applying under coat material to a inner layer circuit plate has come to be performed. As this typical example, the under coat material applied to the inner layer circuit plate laminates the copper foil which carried out the coat of the insulating adhesives in un-hardening, semi-hardening, or the condition of having hardened, and there is a method of obtaining a multilayer printed wiring board by hardening in one. Since the level difference by the circuit of a inner layer circuit plate is lost, the lamination of the copper foil which carried out the coat of the insulating adhesives is easy, and it becomes unnecessary to take into consideration the copper foil survival rate of a inner layer circuit plate by such approach.

[0006] In such a process, when the insulating adhesives by which the coat was carried out to copper foil laminate to the inner layer circuit plate with which the hardening reaction advanced at the time of the preservation, and under coat material was applied, the problem that hardening is not really performed good has arisen. Furthermore, since the glass fiber base material is not used for insulating adhesives, the trouble of being difficult also has flameproofing. This invention is examined in order to solve such a problem, and it is completed.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the insulating adhesives for multilayer printed wiring boards which contain each following component as an indispensable component.

(1) The with a mean molecular weights of 10000 or more bromination bisphenol mold epoxy resin or bromination phenoxy resin (2) weight per epoxy equivalent which is 20% or more of rates of bromination 500 or less bisphenol mold epoxy resin (B), (3) epoxy-resin curing agent

[0008] In this invention, the with a weight average molecular weight of 10000 or more bromination epoxy resin or bromination phenoxy resin which is 20% or more of rates of bromination makes small flow of the resin at the time of shaping, and it is blended in order to attain flameproofing of the obtained multilayer printed wiring board, while giving flexibility to maintaining the thickness of an insulating layer, and an adhesives constituent. As this epoxy resin or phenoxy resin, there are a bromination bisphenol A mold epoxy resin, a bromination bisphenol female mold epoxy resin, bromination phenoxy resin, etc. For the above-mentioned purpose, a bromination bisphenol A mold epoxy resin or bromination phenoxy resin is desirable.

The rate of this amount epoxy resin of macromolecules or phenoxy resin is 55 - 90 % of the weight to the sum total of resin (1) and resin (2). When fewer than 55 % of the weight, the smooth nature of the outer layer circuit after it becoming inadequate viscosity not becoming high but maintaining the thickness's as insulating adhesives, therefore laminating comes to be inferior. On the other hand, when [than 90 % of the weight] more, viscosity may become high conversely and spreading to copper foil may become it is not easy and difficult [it / to maintain predetermined thickness].

[0009] The rate of bromination of said bromination epoxy resin or bromination phenoxy resin is 20% or more. It is difficult for the multilayer printed wiring board obtained as it is less than 20% of rates of bromination to attain fire-resistant V-0.

[0010] The crosslinking density after hardening is low, in order to apply to that flexibility is too large and copper foil, when it dissolves in a solvent and considers as the varnish of predetermined temperature, viscosity is high and the workability at the time of spreading is not [the above-mentioned amount epoxy resin of macromolecules independent] good. In order to improve such a fault, a 500 or less weight per epoxy equivalent bisphenol mold epoxy resin is blended. This blending ratio of coal is 10 - 45% of the weight of the whole resin.

[0011] As such an epoxy resin, it is the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, etc., and if what was brominated is used, flameproofing of a multilayer printed wiring board will be performed more effectively. more specifically independent in consideration of the workability when carrying out the coat of an about 200 weight per epoxy equivalent thing or the about 450 weight per epoxy equivalent thing to copper foil etc. -- or it is used together and used.

[0012] Next, although especially an epoxy resin curing agent is not limited [acid anhydride / an amine compound, an imidazole compound,], since loadings can fully stiffen an epoxy resin at least and can demonstrate the fire retardancy of a bromination epoxy resin, an imidazole compound is desirable. The solubility to an epoxy resin is small, it is a solid in ordinary temperature with a melting point of 130 degrees C or more, and an epoxy resin and especially its thing that reacts promptly are [an imidazole compound becomes an elevated temperature 150 degrees C or more, and] desirable. Specifically, there is 2-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, a screw (2-ethyl-4-methylimidazole), 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, 2-phenyl-4, 5-dihydroxymethylimidazole, or a triazine addition mold imidazole. These imidazoles are distributed by homogeneity in an epoxy resin varnish as impalpable powder. Since compatibility with an epoxy resin is small, at ordinary temperature -100 degree C, a reaction does not advance, therefore preservation stability can be kept good. And at the time of lamination hardening with a inner layer circuit plate, if it heats at 150 degrees C or more, it will react with an epoxy resin and a uniform hardened material will be obtained.

[0013] The component which reacts can be blended with the epoxy resin and curing agent other than the above-mentioned epoxy resin and a curing agent. For example, they are epoxy reactivity diluents (glycerol triglycidyl ether as 3 organic-functions molds, such as resorcinol diglycidyl ether and ethylene glycol glycidyl ether, as 2 organic-functions molds, such as phenyl glycidyl ether, as 1 organic-functions mold etc.), a resol mold or novolak mold phenol system resin, an isocyanate compound, etc.

[0014] Furthermore, fused silica, a crystalline silica, a calcium carbonate, an aluminum hydroxide, an alumina, clay, a barium sulfate, a mica, talc, white carbon, E glass impalpable powder, etc. can be blended with everything but the above-mentioned component for [, such as coefficient of linear expansion, thermal resistance, and burning resistance] improvement. These loadings are usually 40 or less % of the weight to a pitch. When it blends more mostly than 40 % of the weight, the viscosity of adhesives may become high and the embedded nature of a between [inner layer circuits] may fall.

[0015] furthermore, the defoaming agent for preventing silane coupling agents, such as an epoxy silane, or a titanate system coupling agent, and a void, in order to heighten the adhesion force with copper foil or the inner layer circuit board or to raise moisture resistance -- or addition of a liquefied or impalpable powder type flame retarder is also possible.

[0016] After applying adhesives to copper foil and drying at 80-130 degrees C as a solvent, what does not remain into adhesives must be chosen. For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, toluene, a xylene, n-hexane, a methanol, ethanol, methyl Cellosolve, ethyl Cellosolve, a cyclohexanone, etc. are used.

[0017] Coating of the adhesives varnish which dissolved the adhesives component in the solvent is carried out to the support side of copper foil, the copper foil with insulating adhesives dries at 80-130 degrees C after that, and in adhesives, as a solvent does not remain, it produces it. The thickness of the adhesives layer has desirable 15-120 micrometers. Although layer insulation nature is satisfactory if thicker [when thinner than 15 micrometers, layer insulation nature may become inadequate and] than 120 micrometers, it stops suiting the purpose of this invention that production is not easy and makes thickness of a multilayer board thin.

[0018] This copper foil with insulating adhesives is usually laminated in the inner layer circuit board with a dry film laminator, can be stiffened, and can form the multilayer printed wiring board which has an outer layer circuit easily.

[0019] Next, the under coat material used in order to lose the level difference by the circuit of the inner layer circuit board is described. In order to usually insulating adhesives and really stiffen under coat material, this and an ingredient of the same kind are used. Therefore, in this invention, an epoxy resin and the thing which uses a bromination epoxy resin as a principal component preferably are used. however, the varnish which dissolved in the solvent -- ***** -- heat -- and -- or the varnish which dissolved in the reactant diluent which reacts by light is

sufficient. this under coat material varnish -- a inner layer circuit plate -- applying -- subsequently -- heating -- evaporation or the reaction of a solvent -- the formation of tuck free thru/or prepolymer-izing, or the formation of tuck free carry out an optical exposure and according to a reaction -- or it prepolymer-izes.

[0020]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are explained about the multilayer printed wiring board which used insulating adhesives.

The <example 1> bromination phenoxy resin (25% [of rates of bromination], average molecular weight 30000) 100 weight section (All loadings' expressing the weight section hereafter) and the bisphenol female mold epoxy resin (weight-per-epoxy-equivalent 175, Epiclon 830 made from Dainippon Ink Chemistry) 50 section are stirred and dissolved at MEK. The 2-methylimidazole 5 weight section, the titanate system coupling agent (KR[by Ajinomoto Co., Inc.]-46B) 0.3 weight section, and the calcium-carbonate 30 section were added as a curing agent there, and the adhesives varnish was produced.

[0021] Hereafter, the multilayer printed wiring board was produced at the process shown in drawing 1 . It applied and dried with the roller coater and copper foil with adhesives (3) was obtained so that the thickness after drying said adhesives varnish to the support side of copper foil (1) with a thickness of 18 micrometers might be set to 50 micrometers (a).

[0022] On the other hand, the bisphenol A mold epoxy resin (weight-per-epoxy-equivalent 470, weight average molecular weight 900 [about]) 100 section was dissolved in the glycidyl methacrylate 40 section, the 2-methylimidazole 3 section and the photopolymerization initiator (Ciba-Geigy IRUGA cure 651) 1.2 section were added as a curing agent to this, and it stirred enough in the homomixer, and considered as the under coat agent.

[0023] Furthermore, pattern processing of the glass cloth base material epoxy resin double-sided copper clad laminate of 0.1mm of base material thickness and 35 micrometers of copper foil thickness was carried out, and the inner layer circuit plate was obtained. a copper foil front face -- melanism -- after processing, coating of the above-mentioned under coat material was carried out to about 40 micrometers in thickness by the curtain coating machine. Then, they are about 2 J/cm² with two 80 W/cm high pressure mercury vapor lamps at UV conveyor. UV irradiation was carried out on conditions and under coat material was made tuck free.

[0024] On the inner layer circuit plate which has the layer of this under coat material, the hard roll was used for the above-mentioned copper foil with layer insulation adhesives from the temperature of 100 degrees C, pressure 4 kg/cm², and the conditions for lamination speed 0.8m/, the above-mentioned copper foil with heat-curing mold insulation adhesives was laminated, heat hardening was carried out for 30 minutes, and 150 degrees C of multilayer printed wiring boards were produced.

[0025] The multilayer printed wiring board was produced like the example 1 except having

changed the imidazole used for <examples 2-4> layer insulation adhesives and under coat material from 2-methylimidazole, respectively to 2-phenyl-4-methylimidazole, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, or a 2-methylimidazole vinyl triazine addition product. [0026] The multilayer printed wiring board was obtained like the example 1 except having used the bisphenol A mold epoxy resin (weight per epoxy equivalent 6400, weight average molecular weight 30000) which does not contain the <example 1 of comparison> bromine.

[0027] About the obtained multilayer printed wiring board, surface smooth nature, moisture absorption solder thermal resistance, the Peel reinforcement, and fire retardancy were measured, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0028]

Table 1	surface smooth nature	Moisture absorption	solder thermal resistance	Peel reinforcement	Fire retardancy	example 1
5 micrometers O 1.4 V-0	Example 2	5 micrometers O 1.3 V-0	Example 3	3 micrometers O 1.3 V-0	Example 4	3micrometer O 1.3 V-0
Example 1 of a comparison	5 micrometers O 1.4 V-1					

----- [0029] (Measuring method)

Inner-layer circuit plate test piece: R (max) was measured based on 150-micrometer pitch between lines, and clearance hole 1.0mmphi1. surface Taira slippage: JIS B 0601.

2. Moisture absorption solder thermal-resistance moisture absorption conditions : pressure cooker processing and 125 degrees C of cases where 280 degrees C did not have all the test pieces test condition: n=5, and there has no with an atmospheric pressures of 2.3 bulging in 120 seconds for 30 minutes were made into O.

3. Peel: on the strength -- 4. fire retardancy: by JIS C 6486 -- it measured according to UL-94 (V-0).

[0030]

[Effect of the Invention] Since hardening is really performed good when laminated in the inner layer circuit board to which the insulating adhesives for multilayer printed wiring boards of this invention were excellent in shelf life in the condition of having carried out the coat to the condition or copper foil of a varnish, and coating of the under coat material was carried out, especially the obtained multilayer printed wiring board is excellent in fire retardancy, and has the property which was excellent in thermal resistance, moisture resistance, etc. not to mention the electrical property.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view showing the process which produces the multilayer printed wiring board (example of -) of this invention.

[Description of Notations]

1 Inner Layer Circuit Plate

- 2 Inner Layer Circuit
- 3 Under Coat Material
- 4 Heat-Curing Mold Insulation Adhesives
- 5 Copper Foil
- 6 Hard Roll
- 7 Multilayer Printed Wiring Board

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-125037

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F M		C 0 9 J 163/00	J F M
7/02	J H X		7/02	J H X
	J K A			J K A
	J L E			J L E
H 0 5 K 3/46			H 0 5 K 3/46	T

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-232381

(22) 出願日 平成8年(1996)9月2日

(31) 優先権主張番号 特願平7-225235

(32) 優先日 平7(1995)9月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 岸 豊昭

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 八月朔日 猛

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 本庄谷 共美

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板用絶縁接着剤

(57) 【要約】

【課題】 難燃性で、保存安定性に優れ、かつ100℃以上の高温で速やかに硬化しうるエポキシ樹脂系層間絶縁接着剤を得ること。

【解決手段】 下記の各成分を必須成分として含有する多層プリント配線板用絶縁接着剤であって、(1) 臭素化率20%以上である、重量平均分子量10000以上の臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂または臭素化フェノキシ樹脂(A)、(2) エポキシ当量500以下のビスフェノール型エポキシ樹脂(B)、(3) エポキシ樹脂硬化剤、樹脂(A)の量が、樹脂(A)および樹脂(B)の合計重量の55~90重量%であることを特徴とする多層プリント配線板用絶縁接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の各成分を必須成分として含有することを特徴とする多層プリント配線板用絶縁接着剤であって、(1) 臭素化率20%以上である、重量平均分子量10000以上の臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂または臭素化フェノキシ樹脂(A)、(2) エポキシ当量500以下のビスフェノール型エポキシ樹脂(B)、(3) エポキシ樹脂硬化剤、

【請求項2】 樹脂(A)の量が、樹脂(A)および樹脂(B)の合計量の55~90重量%である請求項1記載の多層プリント配線板用絶縁接着剤。

【請求項3】 エポキシ樹脂硬化剤が、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、ビス(2-エチル-4-メチルイミダゾール)、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾールおよびトリアジン付加型イミダゾールから選ばれた1種または2種以上のイミダゾール化合物である請求項1又は2記載の多層プリント配線板用絶縁接着剤。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の絶縁接着剤を銅箔に塗布してなる多層プリント配線板用絶縁接着剤付き銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性であり、保存安定性に優れ、かつ、100℃以上の高温で速やかに硬化しうる多層プリント配線板用絶縁接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、多層プリント配線板を製造する場合、回路が形成された内層回路基板上にガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートを1枚以上重ね、更にその上に銅箔を重ね熱板プレスにて加圧一体成形するという工程を経ている。しかし、この工程ではプリプレグ中の含浸樹脂を熱により再流動させ一定圧力で硬化させるため、均一に硬化成形させるためには1~1.5時間は必要である。このように製造工程が長くなる上に、多層積層プレス及びガラスクロスのコスト等により高コストとなっている。加えてガラスクロスプリプレグを回路層間の絶縁に使用するため、回路層間の厚みがガラスクロスにより制限され多層プリント配線板全体の厚さを薄くすることが困難であった。

【0003】 近年、これらの問題を解決するため、熱板プレスによる加熱加圧成形を行わず、回路層間絶縁材料にガラスクロスを用いない、ビルドアップ方式による多層プリント配線板製造の技術が改めて注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記のような熱板プレスで成形する方法に対して、簡素化され

たビルドアップ方式により多層プリント配線板を低コストで製造する方法を種々検討し、特許出願も行っている。

【0005】 ビルドアップ方式による多層プリント配線板において、フィルム状の絶縁樹脂層を用いた場合、内層回路板の絶縁基板と回路と段差を無くし、その表面を平滑化するために、内層回路板にアンダーコート材を塗布することが一般的に行われるようになってきた。この代表的な例として、内層回路板に塗布されたアンダーコート材が未硬化、半硬化または硬化した状態において、絶縁接着剤をコートした銅箔をラミネートし、一体的に硬化することにより多層プリント配線板を得る方法がある。このような方法により、内層回路板の回路による段差がなくなるため、絶縁接着剤をコートした銅箔のラミネートが容易であり、また内層回路板の銅箔残存率を考慮する必要もなくなる。

【0006】 このようなプロセスにおいて、銅箔にコートされた絶縁接着剤がその保存時に硬化反応が進行して、アンダーコート材が塗布された内層回路板にラミネートしたとき一体硬化が良好に行われないという問題が生じている。更に、絶縁接着剤にガラス繊維基材が使用されていないため、難燃化が困難という問題点もある。本発明はこのような問題を改善するために検討し、完成されたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の各成分を必須成分として含有する多層プリント配線板用絶縁接着剤に関するものである。

(1) 臭素化率20%以上である、平均分子量10000以上の臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂または臭素化フェノキシ樹脂

(2) エポキシ当量 500以下のビスフェノール型エポキシ樹脂(B)、

(3) エポキシ樹脂硬化剤

【0008】 本発明において、臭素化率20%以上である、重量平均分子量10000以上の臭素化エポキシ樹脂または臭素化フェノキシ樹脂は、成形時の樹脂の流れを小さくし、絶縁層の厚みを維持すること、および接着剤組成物に可撓性を付与するとともに、得られた多層プリント配線板の難燃化を達成する目的で配合されている。かかるエポキシ樹脂またはフェノキシ樹脂としては臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂等がある。上記の目的のためには臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂又は臭素化フェノキシ樹脂が好ましい。この高分子量エポキシ樹脂またはフェノキシ樹脂の割合は樹脂(1)及び樹脂(2)の合計に対して55~90重量%である。55重量%より少ないと、粘度が高くなり、従ってラミネートした後の外層回路の平滑性が劣るよう

になる。一方、90重量%より多いと、逆に粘度が高くなり、銅箔への塗布が容易でなく、所定厚みを保つことが困難となることがある。

【0009】前記臭素化エポキシ樹脂又は臭素化フェノキシ樹脂の臭素化率は20%以上である。臭素化率20%未満であると、得られた多層プリント配線板が難燃性V-0を達成することが困難である。

【0010】上記高分子量エポキシ樹脂単独では、硬化後の架橋密度が低く、可撓性が大きすぎることで、及び銅箔に塗布するために溶剤に溶解して所定温度のワニスとしたときに、粘度が高く、塗布時の作業性が良くない。このような欠点を改善するためにエポキシ当量500以下のビスフェノール型エポキシ樹脂を配合する。この配合割合は樹脂全体の10~45重量%である。

【0011】このようなエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等であり、臭素化したものを使用すれば、多層プリント配線板の難燃化がより効果的に行われる。より具体的には、エポキシ当量200程度のもの、あるいはエポキシ当量450程度のものを、銅箔へコートするときの作業性等を考慮して単独あるいは併用して使用する。

【0012】次に、エポキシ樹脂硬化剤は、アミン化合物、イミダゾール化合物、酸無水物など、特に限定されるものではないが、イミダゾール化合物は配合量が少なくてもエポキシ樹脂を十分に硬化させることができ、臭素化エポキシ樹脂の難燃性を発揮できるので好ましいものである。イミダゾール化合物は、融点130℃以上の常温で固形であり、エポキシ樹脂への溶解性が小さく、150℃以上の高温になって、エポキシ樹脂と速やかに反応するものが特に好ましい。具体的には2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、ビス(2-エチル-4-メチルイミダゾール)、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、あるいは、トリアジン付加型イミダゾール等がある。これらのイミダゾールは微粉末としてエポキシ樹脂ワニス中に均一に分散される。エポキシ樹脂との相溶性が小さいので、常温~100℃では反応が進行せず、従って保存安定性を良好に保つことができる。そして内層回路板とのラミネート硬化時に、150℃以上に加熱すると、エポキシ樹脂と反応し、均一な硬化物が得られる。

【0013】上記エポキシ樹脂及び硬化剤の他に、エポキシ樹脂や硬化剤と反応する成分を配合することができる。例えば、エポキシ反応性希釈剤(一官能型としてフェニルグリシジルエーテルなど、二官能型としてレゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテルなど、三官能型としてグリセロールトリグリシジルエーテルなど)、レゾール型又はノボラック型フェノール系樹脂、イソシアネート化合物などである。

【0014】さらに、上記成分の他に、線膨張率、耐熱性、耐燃性などの向上のために、溶融シリカ、結晶性シリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、クレー、硫酸バリウム、マイカ、タルク、ホワイトカーボン、Eガラス微粉末などを配合することができる。これらの配合量は樹脂分に対して通常40重量%以下である。40重量%より多く配合すると、接着剤の粘性が高くなり、内層回路間への埋込性が低下することがある。

【0015】さらに、銅箔や内層回路基板との密着力を高めたり、耐湿性を向上させるためにエポキシシラン等のシランカップリング剤あるいはチタネート系カップリング剤、ボイドを防ぐための消泡剤、あるいは液状又は微粉末タイプの難燃剤の添加も可能である。

【0016】溶剤としては、接着剤を銅箔に塗布し80~130℃で乾燥した後において、接着剤中に残らないものを選択しなければならない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、メタノール、エタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、シクロヘキサノンなどが用いられる。

【0017】絶縁接着剤付き銅箔は、接着剤成分を溶剤に溶解した接着剤ワニスを銅箔のアンカー面に塗工し、その後80~130℃で乾燥を行って接着剤中に溶剤が残らないようにして作製する。その接着剤層の厚みは15~120μmが好ましい。15μmより薄いと層間絶縁性が不十分となることがあり、120μmより厚いと層間絶縁性は問題ないが、作製が容易でなく、また多層板の厚みを薄くするという本発明の目的に合わなくなる。

【0018】この絶縁接着剤付き銅箔は、通常ドライフィルムラミネーターにより内層回路基板にラミネートし硬化させて、容易に外層回路を有する多層プリント配線板を形成することができる。

【0019】次に、内層回路基板の回路による段差を無くすために用いられるアンダーコート材について述べる。アンダーコート材は通常絶縁接着剤と一体硬化させるために、これと同種の材料が使用される。従って、本発明においてはエポキシ樹脂、好ましくは臭素化エポキシ樹脂を主成分とするものが使用される。ただし、溶剤に溶解したワニスでもよく、熱及び又は光により反応する反応性希釈剤に溶解したワニスでもよい。かかるアンダーコート材ワニスを内層回路板に塗布し、次いで加熱して溶剤の蒸発あるいは反応によりタックフリー化ないしプレポリマー化、又は光照射して反応によるタックフリー化ないしプレポリマー化する。

【0020】

【実施例】以下、絶縁接着剤を使用した多層プリント配線板について、実施例及び比較例を説明する。

<実施例1>臭素化フェノキシ樹脂(臭素化率25%、平均分子量30000)100重量部(以下、配合量は

全て重量部を表す)とビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量175、大日本インキ化学(株)製エビクロン830)50部とをMEKに攪拌・溶解し、そこへ硬化剤として2-メチルイミダゾール5重量部、チタネート系カップリング剤(味の素(株)製KR-46B)0.3重量部、炭酸カルシウム30部を添加して接着剤ワニスを作製した。

【0021】以下、図1に示す工程にて多層プリント配線板を作製した。前記接着剤ワニスを厚さ18 μ mの銅箔(1)のアンカー面に乾燥後の厚みが50 μ mとなるようにローラーコーターにて塗布、乾燥して接着剤付き銅箔(3)を得た(a)。

【0022】一方、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量470、重量平均分子量約900)100部をグリシジルメタクリレート40部に溶解し、これに硬化剤として2-メチルイミダゾール3部と光重合開始剤(チバガイギー製イルガキュア651)1.2部を添加し、ホモミキサーにて十分攪拌してアンダーコート剤とした。

【0023】更に、基材厚0.1mm、銅箔厚35 μ mのガラス織布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板をパターン加工して内層回路板を得た。銅箔表面を黒化処理した後、上記アンダーコート材をカーテンコーターにより厚さ約40 μ mに塗工した。その後、UVコンベア機にて

80W/cm高圧水銀灯2本で約2J/cm²の条件で紫外線照射し、アンダーコート材をタックフリー化した。

【0024】かかるアンダーコート材の層を有する内層回路板上に上記層間絶縁接着剤付き銅箔を、温度100℃、圧力4Kg/cm²、ラミネートスピード0.8m/分の条件より、硬質ロールを用いて上記熱硬化型絶縁接着剤付き銅箔をラミネートし、150℃、30分間加熱硬化させ多層プリント配線板を作製した。

【0025】<実施例2~4>層間絶縁接着剤及びアンダーコート材に使用するイミダゾールを2-メチルイミダゾールから2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、又は2-メチルイミダゾールビニルトリアジン付加物にそれぞれ替えた以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を作製した。

【0026】<比較例1>臭素を含まないビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量6400、重量平均分子量30000)を使用した以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。

【0027】得られた多層プリント配線板について、表面平滑性、吸湿半田耐熱性、ピール強度及び難燃性を測定し、表1に示す結果を得た。

【0028】

表1

表面平滑性 吸湿半田耐熱性 ピール強度 難燃性

実施例1	5 μ m	○	1.4	V-0
実施例2	5 μ m	○	1.3	V-0
実施例3	3 μ m	○	1.3	V-0
実施例4	3 μ m	○	1.3	V-0
比較例1	5 μ m	○	1.4	V-1

【0029】(測定方法)

内層回路板試験片：線間150 μ mピッチ、クリアランスホール1.0mm ϕ

1. 表面平滑性：JIS B 0601に基づき、R(max)を測定した。

2. 吸湿半田耐熱性

吸湿条件：プレッシャークッカー処理、125℃、2.3気圧、30分間

試験条件：n=5で、全ての試験片が280℃、120秒間で膨れが無かった場合を○とした。

3. ピール強度：JIS C 6486による

4. 難燃性：UL-94 (V-0) に準じて測定した。

【0030】

【発明の効果】本発明の多層プリント配線板用絶縁接着剤は、ワニスの状態あるいは銅箔にコートした状態において、保存性にすぐれ、アンダーコート材が塗工された

内層回路基板にラミネートしたとき一体硬化が良好に行われるので、得られた多層プリント配線板はとくに難燃性に優れ、電気特性はもちろんのこと、耐熱性、耐湿性等において優れた特性を有している。

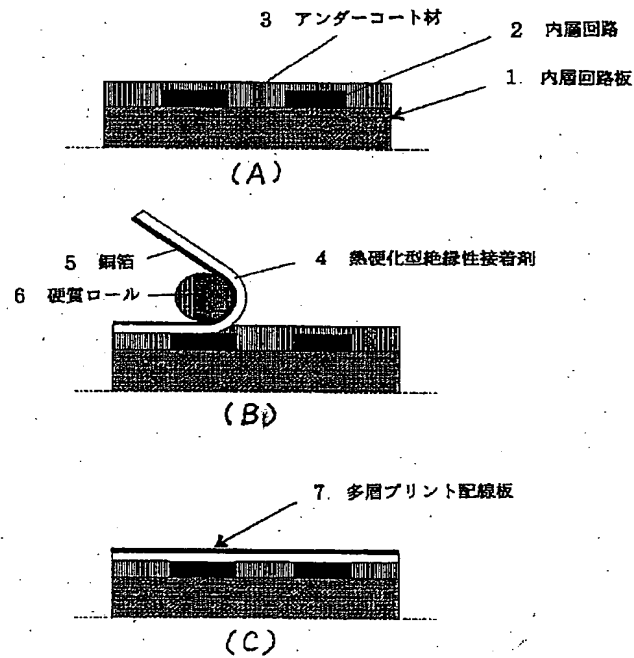
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の多層プリント配線板(一例)を作製する工程を示す概略断面図。

【符号の説明】

- 1 内層回路板
- 2 内層回路
- 3 アンダーコート材
- 4 熱硬化型絶縁接着剤
- 5 銅箔
- 6 硬質ロール
- 7 多層プリント配線板

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

// C 0 8 G 59/06

識別記号

NHJ

庁内整理番号

FI

C 0 8 G 59/06

技術表示箇所

NHJ

(72)発明者 中道 聖

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 三井 正宏

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

THIS PAGE LEFT BLANK